

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DEUTSCHES
PATENTAMT

Patentschrift
10 DE 196 36 493 C 1

51 Int. Cl.⁶:
C 04 B 41/88
C 03 C 17/06
// C 25 D 3/38, 3/54,
5/54

21 Aktenzeichen: 196 36 493.0-45
22 Anmeldetag: 9. 9. 96
43 Offenlegungstag: —
46 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 26. 3. 98

DE 196 36 493 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

72 Erfinder:

Weber, Lothar, Dr., 70499 Stuttgart, DE; Brinz,
Thomas, Dr., 71069 Sindelfingen, DE; Eisele, Ulrich,
Dr., 70199 Stuttgart, DE; Kling, Dorothee, 71229
Leonberg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 39 78 252

54 Mit Edelmetallsalzen bekeimte Substrate oder Pulver und Verfahren zu ihrer Herstellung

- 57 Zur Bereitstellung eines mit einer gleichmäßigen Keimschicht umhüllten Substrats wird ein mit einem Edelmetallsalz bekeimtes Substrat, bei dem das Edelmetallsalz chemisch an das Substrat gebunden ist, und ein Verfahren vorgeschlagen, um ein Edelmetallsalz chemisch an ein Substrat zu binden und zur Bereitstellung eines metallisierten Pulvers wird ein mit einem Edelmetallsalz bekeimtes Pulver, bei dem die Bekeimung mit einer Metallschicht überzogen ist, und ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem die Pulveroberfläche mit einem Edelmetallsalz in der Weise bekeimt wird, daß dieses chemisch an das Substrat gebunden wird, und anschließend in an sich bekannter Weise stromlos metallisiert wird.

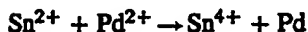
DE 196 36 493 C 1

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft ein Substrat nach der Gattung des Anspruchs 1, ein Verfahren zum Bekeimen nach der Gattung des Anspruchs 7, ein Pulver nach der Gattung des Anspruchs 15 und ein Verfahren zum Metallisieren nach der Gattung des Anspruchs 21.

Für Anwendungen in der Elektro- und Elektronikindustrie werden Metallschichten auf verschiedenartigen Substraten gebraucht. Ein preiswertes Verfahren zum Aufbringen von Metallschichten auf solche Substrate, das nicht von der Geometrie und der Leitfähigkeit des Substrats abhängt, ist die stromlose Metallisierung. Dieses Verfahren ist beispielsweise in Frederic A. Lowenheim: "Modern Electroplating", Verlag John Wiley & Sons, New York und in Heinz W. Dettner, J. Elze: "Handbuch der Galvanotechnik, Band II", Carl Hauser Verlag, München beschrieben.

Bei der stromlosen Metallisierung wird die Oberfläche des zu metallisierenden Substrats mit Edelmetallkeimen versehen. Gemäß dem Stand der Technik geschieht dies insbesondere durch Umsetzung von Sn^{2+} -haltigen mit Pd^{2+} -haltigen Verbindungen nach der Gleichung:



Das Palladium kann dabei als wäßrige PdCl_2 -Lösung oder als eine organische Palladiumlösung vorliegen, in welche das Substrat getaucht oder mit der das Substrat besprüht oder bedruckt wird. Das Palladium ist adsorptiv an das Substrat gebunden. Außer Palladium wird auch Platin als Keimmetall verwendet, jedoch wird Palladium wegen seines niedrigeren Preises bevorzugt. Auf der Keimschicht wird dann chemisch mindestens ein Metall abgeschieden, indem ein Salz des abzuscheidenden Metalls bzw. Salze der abzuscheidenden Metalle reduziert wird (werden).

Nachteilig bei der bekannten Methode ist, daß es schwierig ist, eine gleichmäßige Bekeimung zu erzielen. Um sicherzustellen, daß die Keimschicht geschlossen ist, ist in jedem Fall eine bezogen auf die Substratoberfläche große Menge des Keimmetalls erforderlich. Außerdem ist die stromlose Metallisierung von Pulvern bisher nicht bekannt. Bei Versuchen haben die Erfinder festgestellt, daß bei Anwendung der bekannten Bekeimung und einer nachfolgenden stromlosen Metallisierung auf Pulver, die Bedeckung sehr ungleichmäßig war.

Vorteile der Erfindung

Substrate nach der Gattung des Anspruchs 1, bei denen das Edelmetallsalz chemisch an die Substratoberfläche gebunden ist, sind mit einer gleichmäßig, weitgehend geschlossenen Keimschicht überzogen. Ihre Dicke beträgt maximal wenige Atomschichten. Deshalb ist der Bedarf an Keimmateriale pro Flächeneinheit gering. Bei einer nachfolgenden Metallisierung ist zur Sicherstellung einer gleichmäßigen, weitgehend geschlossenen Metallschicht entsprechend nur relativ wenig Metall erforderlich. Es ist vorteilhaft, wenn zur Anbindung der Keimschicht ein bindungsfähige Gruppierung $\text{X}-(\text{K})_m$ mit dem Rest X über mindestens eine Sauerstoffbrücke an die Substratoberfläche gebunden ist, und die Gruppe K das Edelmetallsalz zu komplexieren vermag, wobei m eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und bevorzugt 1 ist. X ist bevorzugt aus der Gruppe Silanylrest, Kohlenwasserstoffrest, Zirkonylrest, Titanylrest, und aluminiumhaltiger Rest ausgewählt. Als funktionelle Gruppe K sind eine π -Funktion, wie eine Alkenyl-, Alkynyl- oder Arylgruppe, die ggf. substituiert sind, oder eine Aminogruppe besonders geeignet. Die Erfindung ist in vorteilhafter Weise auf oxidische Substrate und Substratmaterialien, welche eine oberflächliche Oxidhaut auszubilden vermögen, und dabei insbesondere auf Substratmaterialien anwendbar, die aus der Gruppe Glas, Keramik, Nitrid, Oxinitrid, Carbide, Silicid, Zirkonoxid, Nickeloxid, Aluminiumoxid, Kunststoff und Kombinationen von zwei oder mehr dieser Materialien ausgewählt sind. Besonders vorteilhaft ist, daß die Erfindung auch anwendbar ist, wenn das bekeimte Substrat als Pulver mit einer Teilchengröße im Bereich zwischen etwa 100 nm und etwa 300 μm vorliegt. Der besondere Vorteil der Erfindung ist, daß nunmehr nicht nur ganzflächige Substrate sondern auch Pulver gezielter bekeimt und dadurch auch gezielter metallisiert werden können. Insbesondere durch die Komplexbildung läßt sich eine sehr feine, gleichmäßige Verteilung der Edelmetallkeime auf den Substratoberflächen erreichen. Das Edelmetall, ist bevorzugt ein Metall der achten Nebengruppe, und besonders bevorzugt Palladium oder Platin, wobei Palladium, weil es billiger als Platin ist, am bevorzugtesten ist.

Zur Herstellung insbesondere des bekeimten erfinderischen Substrats eignet sich das Verfahren gemäß der Gattung des Anspruchs 7, bei dem das Edelmetallsalz chemisch an die Substratoberfläche gebunden wird. Dabei ist es vorteilhaft, wenn das Edelmetallsalz durch Vermittlung einer mindestens bifunktionellen Verbindung, die einerseits mit der Substratoberfläche und andererseits mit dem Edelmetallsalz eine Reaktion eingehen kann, an das Substrat gebunden wird. Besonders günstig ist, wenn eine oxidische oder mit einer Oxidhaut überzogene Substratoberfläche mit einer Verbindung der allgemeinen Formel $(\text{A})_n-\text{X}-(\text{K})_m$ zur Reaktion gebracht wird, worin A eine reaktive Gruppe ist, welche mit der Hydrathülle auf einem Oxid unter Ausbildung einer Sauerstoffbrücke zum Rest X reagieren kann, K eine das Edelmetall komplexierende Gruppe ist und n und m ganze Zahlen zwischen 1 und 3 sind, wobei n und m am bevorzugtesten je 1 sind, d. h. die Verbindung bifunktionell ist, und anschließend mit einer löslichen komplexen Edelmetallverbindung, die zum Ligandenaustausch mit der Gruppe K fähig ist, zur Reaktion gebracht und das Salz ggf. in an sich bekannter Weise reduziert wird. Dabei wird es bevorzugt, wenn X und K dieselbe Bedeutung wie in der Gruppierung $\text{X}-(\text{K})_m$ (s. oben) haben, und A aus der Gruppe Halogen, Estergruppe, Carboxylgruppe und Säurehalogenidgruppe ausgewählt ist. Vorteilhaft Vertre-

ter der genannten Verbindungen und aus der Gruppe Allyldimethylchlorsilan, Or- oder Linolsäure, Naphthensäuren und Aminopropylmethyldiethoxysilan ausgewählt.

Bei der Durchführung des Verfahrens ist es vorteilhaft, wenn das eingesetzte Edelmetallsalz mit einem Komplexbildner, wie Cyclooctadien oder Benzonitril, komplexiert ist, der zum Ligandenwechsel mit der funktionellen Gruppe K fähig ist. Zur Verbesserung der Haftung des Bekeimungsmaterials und zur Erleichterung der Reaktion der Substratoberfläche mit der bifunktionellen Verbindung ist es hilfreich, wenn das Substrat vor dem Bekeimen mit Aufschlußagenzien, wie Alkalimetallhydroxid, insbesondere mit Natriumhydroxid, oder flußsäurehaltigen Lösungen, wie Flußsäurelösungen oder $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ -Gemische enthaltenden Lösungen, behandelt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich besonders vorteilhaft anwenden, wenn das Substratmaterial aus einem der oben angegebenen Materialien ausgewählt ist.

Mit der Erfindung läßt sich ein bekeimtes Pulver gemäß der Gattung des Anspruchs 15 bereitstellen, das mit einer Metallschicht überzogen ist. Das erfindungsgemäße Pulver hat besonders vorteilhafte Eigenschaften, wenn die Bekeimung chemisch an die Pulveroberfläche gebunden ist, wobei es günstig ist, wenn zur Anbindung der Bekeimungsschicht eine bindungsfähige Gruppierung $\text{X}-(\text{K})_m$ mit dem Rest X über mindestens eine Sauerstoffbrücke an die Substratoberfläche gebunden ist, und die funktionelle Gruppe K das Edelmetallsalz zu komplexieren vermag, wobei m eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und bevorzugt 1 ist. Dabei ist es vorteilhaft, wenn X aus der Gruppe Silanylrest, Kohlenwasserstoffrest, Zirconylrest, Titanylrest und aluminiumhaltiger Rest ausgewählt ist. Als funktionelle Gruppe K sind eine π -Funktion, wie eine Alkenyl-, Alkynyl- oder Arylgruppe, die ggf. substituiert sind, oder eine Aminogruppe besonders geeignet. Es ist günstig, wenn das Pulvermaterial aus einem Material besteht, das, wie Glas, Keramik, Nitrid, Oxinitrid, Carbid, Silicid, Zirkonoxid, Nickeloxid, Aluminiumoxid, Kunststoff oder einer Kombination von zwei oder mehr dieser Materialien, mit einer Hydrathülle überzogen ist, wobei Glas und Keramik besonders bevorzugt sind. Es ist vorteilhaft, wenn die Metallschicht eine Legierung, wie Ni/W, Ni/Sn, Co/W und Co/Mo, ein einzelnes Metall, wie Ni, Cu, Ag, Au und Platinmetallen, oder Metalloxid(e), wie CuO und Cu_2O , enthält.

Bei der Sinterung der erfindungsgemäß metallisierten Pulver entsteht ein zweiphasiger Werkstoff, dessen leitfähige Phase kontinuierlich ist. Der elektrische Widerstand wird dabei über den Volumenanteil der netzwerkartig ausgebildeten leitfähigen Metallphase eingestellt. Dadurch ist der spezifische Widerstand des Werkstoffs in engen Grenzen und reproduzierbar einstellbar. Bei den bekannten Metall-Keramik-Verbundstoffen (Cermets) hingegen wird der elektrische Widerstand über die Perkolation zwischen Metallteilchen eingestellt. Dabei liegen Pulver und Metall in großen Anteilen nebeneinander vor. Um die Perkolation sicherzustellen, liegt beispielsweise bei der Pulvermetallisierung mit Platin der Gewichtsanteil des Platins im Metall-Pulvergemisch oberhalb 30 Gew.-%.

Erfindungsgemäß läßt sich ein Verfahren zum Metallisieren gemäß der Gattung des Anspruchs 20, bei dem die Pulveroberfläche mit einem Edelmetallsalz bekeimt wird, wobei dieses chemisch an das Substrat gebunden ist, dazu verwenden, um eine Pulveroberfläche stromlos zu metallisieren. Dabei ist es vorteilhaft, wenn man wie in dem oben beschriebenen Verfahren bekeimt, weil man dann nicht nur eine besonders gleichmäßige Bekeimung, sondern auch darauf basierend eine entsprechend gleichmäßige Metallisierung erhält. Anschließend wird in einem Bad stromlos metallisiert, welches ein Salz eines Metalls, das aufgebracht werden soll, bzw. Salze der Metalle, die aufgebracht werden sollen, und ein Reduktionsmittel enthält, dessen Reduktionspotential auf das Salz bzw. die Salze und ggf. des Edelmetallsalzes abgestimmt ist. Durch die Komplexierung entsteht dabei eine sehr feine gleichmäßige, d. h. geschlossene Metallschicht auf der Pulveroberfläche. Da die Keimschicht mit dem erfindungsgemäßen Bekeimungsverfahren auch auf der Oberfläche von Pulverkörnchen aufgebracht werden kann, lassen sich also — was bisher nicht möglich war — die Pulveroberflächen mit einer gleichmäßigen Metallschicht überziehen.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

In der folgenden Beschreibung wird erläutert, wie Glassubstrate in Form von Glasplatten oder Glaspulver mit Palladium bekeimt werden und dann mit einer Schicht aus Nickel/Wolfram überzogen wird. Es sei aber klargestellt, daß die Anwendung der Erfindung auf mit Palladium bekeimte und mit Nickel/Wolfram überzogene Glassubstrate zwar vorteilhaft, aber nicht auf diese Materialkombination beschränkt ist.

Ausgegangen wird von einer Glasplatte oder von Glaspulver mit Teilchengrößen im Bereich zwischen 100 nm und 300 μm als Substrat. Die Substratoberfläche wird bevorzugt mit einem Aufschlußagens, wie Natriumhydroxid, Flußsäure oder einem $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ -Gemisch behandelt. Die Behandlung dient insbesondere zum Aufräumen, um die Haftung der später aufgetragenen Keimschicht zu verbessern. Jedoch hat, wenn auf diese Behandlung verzichtet wird, die aufgetragene Keimschicht trotzdem eine beachtliche Haftung. Das Substrat wird in eine 5%ige bis 30%ige, bevorzugt etwa 10%ige Lösung einer siliciumorganischen Verbindung in einem inhärenten Lösungsmittel, wie Chloroform, bei einer Temperatur zwischen 0 und 40°C bevorzugt bei Raumtemperatur eingebracht und unter Rühren einige Stunden dort belassen. Die siliciumorganische Verbindung hat bevorzugt die allgemeine Formel $(\text{A})_n-\text{X}-(\text{K})_m$, wobei n und m je eine ganze Zahl von 1 bis 3 und bevorzugt 1 sind und A eine reaktive Gruppe ist, die mit der Glasoberfläche — genauer gesagt mit deren Hydrathülle — reagiert, X bevorzugt ein Silanylrest ist und K eine π -Funktion, wie eine Allylgruppe, oder eine Aminogruppe darstellt. Ein typischer Vertreter ist Allyldimethylchlorsilan, das mit der Glasoberfläche unter Abspaltung von HCl und der Ausbildung einer Sauerstoffbrücke zur Glasoberfläche reagiert. Anschließend wird das Substrat aus der Lösung herausgezogen und getrocknet.

Mit der im ersten Reaktionsschritt aktivierten Glasoberfläche wird ein organischer Komplex eines Edelmetallsalzes, der zum Ligandenwechsel mit der funktionellen Gruppe K fähig ist, wie $\text{PdCl}_2 \cdot \text{Benzonitril}$ oder $\text{PdCl}_2 \cdot \text{Cyclooctadien}$, zur Reaktion gebracht. Dazu wird die Glasoberfläche in eine Lösung des Komplexes in

einem Lösungsmittel getaucht, das von derselben Art wie das im ersten Reaktionsschritt verwendete sein kann. Auch die Reaktionstemperatur und die Dauer der Reaktion können ähnlich wie beim ersten Reaktionsschritt sein. Es findet ein Ligandenwechsel statt, bei dem der Komplexbildner des Edelmetallkomplexes gegen die an das Substrat gebundene funktionelle Gruppe K ausgetauscht wird. Anschließend wird das Substrat aus der Lösung herausgezogen und getrocknet. Das Glassubstrat ist damit mit dem PdCl_2 bekeimt. Das PdCl_2 kann vor dem später folgenden Metallisierungsschritt, beispielsweise durch Umsetzung mit NaBH_4 oder anderen komplexen Boranen, oder erst während der stromlosen Metallisierung reduziert werden.

Zur Messung der pro g Substratmaterial abgeschiedenen Menge PdCl_2 wird das Substrat gewogen, anschließend das PdCl_2 abgelöst und die Palladiummenge in der Lösung mittels Atomabsorptions- oder Atomemissionsspektroskopie bestimmt. Die mikroskopische Prüfung zeigt eine gleichmäßige Verfärbung der Substratoberfläche, was auf eine gleichmäßige Bekeimung schließen läßt. Legt man eine gleichmäßige Belegung der Oberfläche mit PdCl_2 bzw. Pd zugrunde so ergibt sich aus der auf dem Substrat festgehaltenen Pd-Menge und der zusätzlich ermittelten Substratoberfläche eine Belegung in der Größenordnung von 1 bis 10 Moleküllagen.

Zum Aufbringen einer aus einer Nickel/Wolfram-Legierung bestehenden Schicht auf das bekeimte Glaspulver wird dieses einer wäßrigen Lösung ausgesetzt, welche ein Wolframsalz, bevorzugt ein Wolframat, ein Nickelsalz, bevorzugt Nickelsulfat, und ein Reduktionsmittel, wie Dialkylaminboran und ggf. andere Zusätze, wie ein Netzmittel, enthält. Dabei werden Nickel und Wolfram simultan auf der Keimschicht abgeschieden. Die Steuerung der Dicke der aufgetragenen Schicht erfolgt über die Reaktionstemperatur und die Reaktionsdauer. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 60 und etwa 100° C und noch bevorzugter bei etwa 80° C. Die Reaktion wird unter alkalischen Bedingungen, bevorzugt bei einem pH-Wert zwischen 7,5 und 10,5 und besonders bevorzugt bei etwa 9 durchgeführt und dauert zwischen etwa 10 und etwa 30 Minuten.

Die hergestellten Metallschichten sind sehr gleichmäßig, was man durch Gefügeanalyse und 4-Punkt-Widerstandsmessungen in zwei zueinander senkrechten Richtungen an aus dem metallisierten Glaspulver durch Sintern hergestellten Platten und außerdem anhand rastermikroskopischer Aufnahmen und mittels optischer Mikroskopie feststellt. Die Dicken der aufgetragenen Schichten liegen je nach abgeschiedenem Metallmengen bzw. Reaktionszeiten zwischen dem Nanometer- und dem Mikrometerbereich. Zu ihrer Ermittlung werden die auf dem Substrat abgeschiedene und dann abgelöste Metallmenge mittels Atomemissions- bzw. Atomabsorptionsspektroskopie und die Pulveroberfläche mittels üblicher Methoden bestimmt.

Ebenso wie auf Glassubstrate läßt sich die Erfindung auch auf andere Substrate, die oxidisch sind oder eine oberflächliche Oxidhaut bilden, wie auf solche aus Keramik, Nitrid, Oxinitrid, Carbid, Silicid, Aluminat, Zirconoxid, Nickeloxid, Aluminiumoxid, Kunststoff, beispielsweise Polyimide, Polyester, Urethane, Polyamide, Silicone, Acrylate, Styrole usw. und Kombinationen von zwei oder mehr dieser Materialien anwenden.

Generell sind — bevorzugt — bifunktionelle Verbindungen der allgemeinen Formel $(A)_n-X-(K)_m$, in denen der Rest X aus der Gruppe Silanylrest, Kohlenwasserstoffrest, beispielsweise solche mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen, Zirconylrest, Titanylrest und einem aluminiumhaltigen Rest ausgewählt und mit mindestens einer funktionellen Gruppe K, wie einer Alkenyl-, Alkynyl- oder Arylgruppe, die ggf. substituiert sind, oder einer Aminogruppe, und mindestens einer reaktiven Gruppe A kombiniert ist, die aus der Gruppe Halogen, Estergruppe, Carboxylgruppe und Säurehalogenidgruppe ausgewählt ist, als Reaktanten im ersten Reaktionsschritt der Bekeimung geeignet. Sie bilden je nach dem Substratmaterial, beispielsweise Si-O-Si- , Si-O-C- , Zr-O-Si- , Zr-O-C- , Ti-O-Si- , Ti-O-C- , Ti-O-Si- , C-O-C- , C-O-Si- , Ti-O-Ti- , Zr-O-Zr- , Al-O-Si- oder Al-O-Al- Verknüpfungen zwischen dem Substrat und dem Rest X. Zu den Vertretern dieser Reaktanten, die im Handel erhältlich und/oder leicht herstellbar sind, gehören — neben Allyldimethylchlorsilan — Vinylchlorsilane, Öl- oder Linsäure, Naphthensäuren und Aminopropylmethyldiethoxysilan.

Als Lösungsmittel beim Bekeimen sind — außer Chloroform — auch noch andere, die sich leicht trocknen lassen, wie THF, Alkane Diethylether und andere inhärente Lösungsmittel einsetzbar.

Außer Palladium eignen sich andere Edelmetalle, insbesondere solche der achten Nebengruppe, wie Platin, zum Bekeimen. Zu den Komplexbildnern für die Edelmetallsalze, die zum Ligandenwechsel mit der Funktion K fähig sind, gehören außer Cyclooctadien und Benzonnitril insbesondere Butadiene und seine Derivate und Alkine.

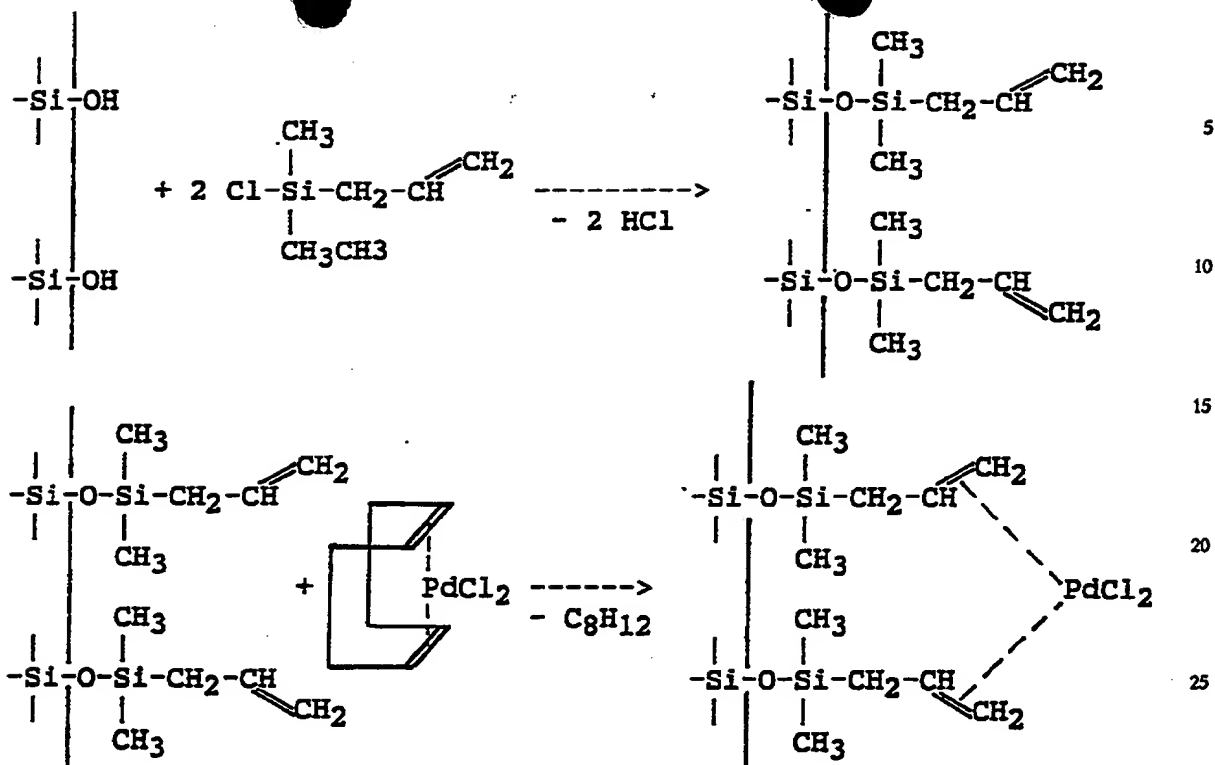
Außer der Ni/W-Legierung, können auch Schichten, die Legierungen, wie Ni/Sn, Co/W und Co/Mo, ein einzelnes Metall, wie Ni, Cu, Ag, Au und Platinmetalle, oder auch Metalloxid(e), wie CuO und Cu_2O , mit ähnlich vorteilhaften Eigenschaften auf die erfindungsgemäße Keimschicht aufgebracht werden. Bei der Umhüllung mit Kupfer wird das Pulver nach der Bekeimung zuerst mit UV-Licht zur Erzeugung von Sauerstoffverbindungen bestrahlt und dann mit einem Kupferbad bei Raumtemperatur metallisiert.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von zwei speziellen Beispielen noch detaillierter beschrieben.

Beispiel 1

Bekeimung eines Glassubstrats (Glaspulver)

Veranschaulicht werden die beiden Schritte der Bekeimung anhand der folgenden beiden Reaktionsgleichungen:



wobei die senkrechten langen Striche, die Substratoberfläche und das wannenförmige Gebilde Cyclooctadien darstellen sollen.

Glaspulver mit Teilchengrößen im Bereich zwischen etwa 60 µm und 200 µm wurde zum Aufräumen der Oberfläche mit verdünnter Flußsäure aufgeschlossen, neutral gewaschen und getrocknet. 5 g des Pulvers wurden bei Raumtemperatur in 0,5 l einer 10%igen Lösung von Allyldimethylchlorosilan in Chloroform gegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei die durch die erste dargestellte Reaktionsgleichung veranschaulichte Reaktion ablief. Dann wurde die Lösung abgetrennt, und das Pulver mit Chloroform gewaschen und dann getrocknet.

Das getrocknete Pulver wurde mit 0,5 l einer 10%igen Lösung des Cyclooctadienkomplexes von Palladiumchlorid in Chloroform 12 Stunden lang bei Raumtemperatur unter Rühren behandelt. Dabei lief die durch die zweite dargestellte Reaktionsgleichung veranschaulichte Reaktion ab. Anschließend wurde die Lösung abgetrennt, und das Pulver mit Chloroform gewaschen und daraufhin getrocknet.

Die Prüfung unter dem Mikroskop zeigte, daß die Pulveroberfläche einheitlich gefärbt war, was darauf hindeutet, daß die Bekeimung gleichmäßig, d. h. einheitlich dick und weitgehend geschlossen ist. Es wurde auch die Pulveroberfläche und die abgeschiedene Menge Palladiumchlorid ermittelt und daraus die Schichtdicke des Palladiumchlorids berechnet, wobei eine einheitlich dicke, geschlossene Keimschicht zugrunde gelegt wurde. Die errechnete Schichtdicke lag bei 5 Moleküllagen.

Beispiel 2

Metallisierung von bekeimtem Glaspulver

10 g des im Beispiel 1 erhaltenen Glaspulvers wurde in eine Lösung eingebracht, die aus

49,5 g Na₂WO₄,
65,4 g Na-Gluconat,
6,57 g NiSO₄·6H₂O,
5,13 g Dimethylaminboran,
50 mg Thioharnstoff,
ca. 500 ml H₂O und
ca. 75 ml einer 25%igen Ammoniaklösung

zusammengesetzt war. Die Lösung hatte einen pH-Wert von 9, war auf 80°C erhitzt und wurde gerührt. Nach 10 Minuten wurde die Lösung abgekühlt und anschließend vom Glaspulver getrennt. Das Glaspulver wurde mit Wasser gewaschen und dann getrocknet.

Unter dem Lichtmikroskop war zu sehen, daß die Pulverpartikel gleichmäßig mit einer Metallschicht überzogen waren. Mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurde ermittelt, daß die Metallschicht aus einer Ni/W-Legierung im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bestand, und daß die abgeschiedene Menge 0,2 g war. Bezogen auf das

Gewicht des metallisierten Pulvers ergibt dies einen Anteil der Legierung von 2 Gew.-%. Das metallisierte Pulver wurde unter Schutzgas zu einer Platte gesintert. Widerstandsmessungen an dieser Platte mittels der 4-Punktmethode in zwei zu einander senkrechten Richtungen ergaben einheitliche Widerstandswerte (der gemessene Wert lag bei $20 \square \Omega$).

5

Patentansprüche

1. Mit einem Edelmetallsalz bekeimtes Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetallsalz chemisch an die Substratoberfläche gebunden ist.
2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine bindungsfähige Gruppierung $X-(K)_m$ mit dem Rest X über mindestens eine Sauerstoffbrücke an die Substratoberfläche gebunden ist, und die Gruppe K das Edelmetallsalz zu komplexieren vermag, wobei m eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und bevorzugt 1 ist.
3. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X aus der Gruppe Silanylrest, Kohlenwasserstoffrest, Zirkonylrest, Titanylrest, und aluminiumhaltiger Rest ausgewählt ist und K eine π -Funktion, wie eine Alkenyl-, Alkynyl-, Arylgruppe, die ggf. substituiert sind, oder eine Aminogruppe ist.
4. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Substratmaterial oxidisch ist oder oberflächlich eine Oxidhaut auszubilden vermag und bevorzugt aus der Gruppe Glas, Keramik, Nitrid, Oxinitrid, Carbid, Silicid, Zirkonoxid, Nickeloxid, Aluminat, Aluminiumoxid und Kunststoffe oder aus einer Kombination von zwei oder mehr der genannten Materialien ausgewählt ist.
5. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat als Pulver mit einer Teilchengröße im Bereich zwischen etwa 100 nm und etwa 300 μm vorliegt.
6. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Edelmetall ein Metall der achten Nebengruppe, bevorzugt Palladium oder Platin, ist.
7. Verfahren zum Bekeimen von Substraten mit einem Edelmetallsalz, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetallsalz chemisch an die Substratoberfläche gebunden wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetallsalz durch Vermittlung einer mindestens bifunktionellen Verbindung, die einerseits mit der Substratoberfläche und andererseits mit dem Edelmetallsalz eine Reaktion eingehen kann, an das Substrat gebunden wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine oxidische oder mit einer Oxidhaut überzogene Substratoberfläche mit der mindestens bifunktionellen Verbindung der allgemeinen Formel $(A)_n-X-(K)_m$ zur Reaktion gebracht wird, worin A eine reaktive Gruppe ist, welche mit der Hydrathülle auf dem Oxid unter Ausbildung einer Sauerstoffbrücke zum Rest X reagieren kann, K eine das Edelmetall komplexierende Gruppe ist und n und m eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und bevorzugt je 1 sind, und anschließend mit einer löslichen komplexen Edelmetallverbindung, die zum Ligandenaustausch mit der Funktion K fähig ist, zur Reaktion gebracht wird und das Salz ggf. in an sich bekannter Weise reduziert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei X aus der Gruppe Silanylrest, Kohlenwasserstoffrest, Zirkonylrest, Titanylrest, und aluminiumhaltiger Rest ausgewählt ist und K eine π -Funktion, wie eine Alkenyl-, Alkynyl-, Arylgruppe, die ggf. substituiert sind, oder eine Aminogruppe ist und A aus der Gruppe Halogen, Estergruppe, Carboxylgruppe und Säurehalogenidgruppe ausgewählt ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens bifunktionelle Verbindung aus der Gruppe Allyldimethylchlorosilan, Öl- oder Linolsäure, Naphthensäuren und Amino-propylmethyldiethoxysilan ausgewählt ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Edelmetallsalz mit einem Komplexbildner, wie Cyclopentadien oder Benzonitril, komplexiert wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Substratmaterial oxidisch ist oder oberflächlich eine Oxidhaut auszubilden vermag und bevorzugt aus der Gruppe Glas, Keramik, Nitrid, Oxinitrid, Carbid, Silicid, Zirkonoxid, Nickeloxid, Aluminat, Aluminiumoxid und Kunststoffe oder aus einer Kombination von zwei oder mehr der genannten Materialien ausgewählt ist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat vor dem Bekeimen mit Aufschlußagenzien, wie Alkalimetallhydroxid, insbesondere mit Natriumhydroxid, oder flußsäurehaltigen Lösungen, wie Flußsäurelösungen oder HF/NH_4F -Gemische enthaltenden Lösungen, behandelt wird.
15. Mit einem Edelmetallsalz bekeimtes Pulver, dadurch gekennzeichnet, daß die Bekeimung mit einer Metallschicht überzogen ist.
16. Pulver nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Bekeimung chemisch an die Pulveroberfläche gebunden ist.
17. Pulver nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine bindungsfähige Gruppierung $X-(K)_m$ mit dem Rest X über mindestens eine Sauerstoffbrücke an die Pulveroberfläche gebunden ist, und die Gruppe K das Edelmetallsalz zu komplexieren vermag, wobei m eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und bevorzugt 1 ist, daß X aus der Gruppe Silanylrest, Kohlenwasserstoffrest, Zirkonylrest, Titanylrest, und aluminiumhaltiger Rest ausgewählt ist und K eine π -Funktion, wie eine Alkenyl-, Alkynyl-, Arylgruppe, die ggf. substituiert sind, oder eine Aminogruppe ist und daß das genannte Edelmetall ein Metall der achten Nebengruppe, bevorzugt Palladium oder Platin, ist.
18. Pulver nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver oxidisch ist oder oberflächlich eine Oxidhaut auszubilden vermag und bevorzugt aus der Gruppe Glas, Keramik, Nitrid, Oxinitrid, Carbid, Silicid, Zirkonoxid, Nickeloxid, Aluminat, Aluminiumoxid und Kunststoffe oder aus einer Kombination von zwei oder mehr der genannten Materialien ausgewählt ist.

19. Pulver nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschicht eine Legierung wie Ni/W, Ni/Sn, Co/W und Co/Mo, ein einzelnes Metall, wie Ni, Cu, Ag, Au und Platinmetalle, oder Metalloxid(e), wie CuO und Cu₂O, enthält.

20. Pulver nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet daß es eine Teilchengröße im Bereich zwischen etwa 100 nm und etwa 300 µm hat.

21. Verfahren zum Metallisieren von Pulvern, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulveroberfläche mit einem Edelmetallsalz bekeimt, wobei dieses chemisch an das Substrat gebunden wird, und anschließend in an sich bekannter Weise stromlos metallisiert wird.

22. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 14 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver bekeimt wird, und anschließend in einem Bad stromlos metallisiert wird, welches ein Salz eines Metalls, das aufgebracht werden soll, bzw. Salze der Metalle, die aufgebracht werden sollen, und ein Reduktionsmittel enthält, dessen Reduktionspotential auf das Salz bzw. die Salze und ggf. das Edelmetallsalz abgestimmt ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65